

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-76763

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
B 0 1 D 61/14	5 0 0	B 0 1 D 61/14 5 0 0
G 0 3 G 5/05	1 0 2	G 0 3 G 5/05 1 0 2
5/06	3 1 1	5/06 3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243603

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 清水 宏▲祐▼

茨城県鹿島郡神栖町東和田17-1 三菱化学株式会社鹿島事業所内

(72) 発明者 重本 滋

茨城県鹿島郡神栖町東和田17-1 三菱化学株式会社鹿島事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体用電荷輸送材料の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた特性の電子写真感光体用電荷輸送材料を与える精製方法を提供する。

【解決手段】 電荷輸送材料を有機溶媒に溶解し、得られた溶液に活性白土を加えて懸濁させたのち、J I S K 3 8 3 2 に規定するバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90 K P a 以上又は水における値が240 K P a 以上のメンブランフィルターを用いて濾過する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体用電荷輸送材料を有機溶媒に溶解し、この溶液を活性白土と接触させたのち逕過する電子写真感光体用電荷輸送材料の精製方法において、逕過をJIS K3832に規定するバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90KPa以上又は水における値が240KPa以上のメンブランフィルターを用いて行うことを特徴とする方法。

【請求項2】 電子写真感光体用電荷輸送材料を有機溶媒に溶解し、この溶液に活性白土と接触させたのち逕過する処理と活性炭と接触させたのち逕過する処理とを施す電子写真感光体用電荷輸送材料の精製方法において、それぞれの逕過をJIS K3832に規定するバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90KPa以上又は水における値が240KPa以上のメンブランフィルターを用いて行うことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体の電荷輸送材料（以下「CTM」と略称する）を精製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】CTMとして用いる物質は高い純度が要求されるので、溶媒洗浄、昇華、カラム処理など、種々の方法により精製して高純度品として用いられている。しかし、高純度であれば電子写真感光体の電荷輸送材料として特性が優れているとは必ずしも言えず、微量不純物の電荷輸送材料としての特性に及ぼす影響については未だ説明されていない点が多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】CTMの精製法の一つとして活性白土を用いる方法がある。特開平7-56365号によれば、CTMを有機溶媒に溶解し、この溶液に活性白土を加えて攪拌したのち逕過することにより、電荷輸送材料としての特性に優れたCTMが得られることが記載されている。この方法で精製したCTMはおお\*

特開昭56-123544

特公昭52-4188

特公昭45-555

特公昭55-42380

【0007】本発明では、これらのCTMを有機溶媒に溶解して活性白土による処理に供する。有機溶媒としてはCTMを溶解し得る任意のものをを用いることができ、例えば炭化水素類、アルコール類、エステル類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、芳香族アミン、芳香族ニトロ化合物、芳香族ハロゲン化合物、酸アミド類、アルキルスルホキシド類、N-アルキルラクタム類、ニトリル類、ラクトン類など、常用の有機溶媒はいずれも使用することができる。有機溶媒中のCTMの濃度は任意であるが、稀薄溶液とすると処理量が増大し、かつそれに※50

\*むね優れた特性を示すが未だ満足すべきものではなく、更に特性を向上させることが望まれている。従って本発明は、活性白土を用いてCTMを精製する方法を改良することにより、得られるCTMの特性を更に向上させようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、CTMを有機溶媒に溶解させ、この溶液を活性白土と接触させたのち逕過するに際し、逕過をJIS K3832に規定するバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90KPa以上又は水における値が240KPa以上のメンブランフィルターを用いて行うことにより、特性の優れたCTMを得ることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明すると、本発明で精製処理の対象とするCTMは、電子の輸送担体である電子吸引性物質、及び正孔の輸送担体である電子供与性物質のいずれであってもよい。CTMとして用いる電子吸引性物質としては、ジフェノキノン、ナフトキノ、アントラキノ、フルオレノン等の芳香族カルボニル化合物が挙げられる。また電子供与性物質としては、イオン化ポテンシャルの低いものが好ましく、特に分子内に窒素原子を有する化合物が好適である。このような化合物としては、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの3級アミノ基が芳香環に結合した化合物、複素環化合物、置換ヒドラゾン化合物、置換ヒドラジン化合物などが挙げられる。また複素環化合物としてはカルバゾール、インドール、ピラゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピロール、オキサジアゾール、チアゾール、ピペラジン等や、これらの環上に種々の置換基が結合したもの、さらには分子内にこれらの環構造を含むものなどが挙げられる。

【0006】これらのCTMのうち、分子内に窒素原子を含む電子供与性のものが好ましい。本発明の精製処理の対象となるCTMの具体例としては、例えば下記の文献に記載のものが挙げられる。

特開昭54-150128

特公昭58-32372

特開昭58-198043

特開平2-190864

※併う利点もないので、通常は3~40重量%程度が好ましい。

【0008】CTMの有機溶媒溶液と活性白土との接触は、溶液に活性白土を加え、攪拌して懸濁状態とするのが好ましい。活性白土の使用量及び接触時間は任意であるが、通常は溶液中のCTMに対し10重量%前後の活性白土を加え、10分~2時間程度攪拌すればよい。溶液の温度は常温付近の20~60℃程度でよいが、所望ならば更に高い温度又は低い温度で行うこともできる。なお、活性白土による処理は反復して行ってもよい。

【0009】一般に多量の活性白土を用いて1回の処理で所望の特性のCTMを得ることを目指すよりも、少量の活性白土を加えて懸濁させたのち濾過し、濾液に再び少量の活性白土を加えて懸濁させることを反復する方が好ましい。なお、上述のように懸濁と濾過とを反復する場合には、最後の濾過を上記のメンブランフィルターを用いて行えば、途中における濾過は他のフィルターを用いて行ってもよい。本発明では活性白土とCTMの有機溶媒溶液との分離を、JIS K3832に規定されるバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90KPa以上又は水における値が240KPa以上のメンブランフィルターを用いて行う。

【0010】本発明において上記のフィルターを用いると何故優れた特性を有するCTMが得られるのかは不明であるが、活性白土を含め溶液中の固体不純物が極限まで除去されることが寄与しているものと考えられる。すなわち従来の活性白土処理が必ずしも満足すべき特性のCTMを与えなかったのは、濾過の際に活性白土などの固形物が微量目漏れして、活性白土処理が本来の効果を発現するのを阻害していたものと考えられる。これに対し本発明では、バブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値ならば90KPa以上、同じく水における値ならば240KPa以上という微細な孔径のメンブランフィルターで濾過を行うので固形物が極限まで除去され、活性白土処理に伴う固形物の悪影響を回避し得るものと考えられる。

【0011】本発明の好ましい一態様では、上述の活性白土による処理に加えて活性炭による処理を行う。これにより更に優れた特性のCTMを得ることができる。活性炭による処理は、活性白土による処理の前後いずれで行ってもよく、また活性白土による処理と活性炭による処理とを反復してもよい。活性炭による処理も、CTMの有機溶媒溶液に活性炭を加え、20～60℃程度の温度で10分～2時間程度攪拌したのち濾過すればよい。この場合の濾過も、活性白土による処理の場合と同じく、JIS K3832に規定されるバブルポイントのイソプロピルアルコールにおける値が90KPa以上又は水における値が240KPa以上のメンブランフィルターを用いて行う。すなわちCTMの有機溶媒溶液を活性炭と接触させたのち濾過して得られた濾液を活性白土処理に供したり、晶出処理に供する場合には、濾液中の活性炭は極微量まで除去されているのが好ましい。本発明者らの知見によれば、活性白土と活性炭とはそれぞれ単独で用いるべきであり、両者を併用したのでは特性の優れたCTMは得られない。しかし活性炭処理→活性白土処理又は活性白土処理→活性炭処理と順次行くと、それぞれの処理だけでは得られない優れた特性のCTMが得られる。活性白土による処理を経たCTMの有機溶媒溶液からは、濃縮や貧溶媒の添加など、常用の適宜の手段でCTMを晶出させて単離する。

【0012】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

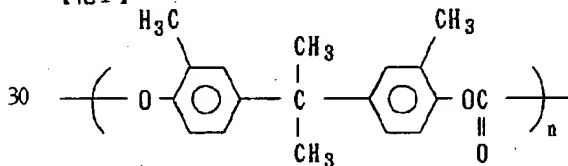
1-ビレンカルボキシアルデヒドとN,N-ジフェニルヒドラジンとの縮合物である1-ビレンカルボキシアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン粗製物100gを60℃のトルエン200mlに加えて溶解させた。この溶液に、下記の順序で活性炭による処理を2回と活性白土による処理を2回施した。活性炭による処理は市販の活性炭3gを添加して60℃で30分間攪拌することにより行い、活性白土による処理は市販の活性白土10gを添加して60℃で30分間攪拌することにより行った。

【0013】CTM溶液→活性炭による処理→濾過(No.1)→活性炭による処理→濾過(No.2)→活性炭による処理→濾過(No.3)→活性炭による処理→濾過(No.4)

この処理を経た溶液にメタノールを加えて結晶を析出させ、これを濾過、乾燥して精製されたヒドラゾン化合物85gを得た。このヒドラゾン化合物70重量部と、下記の構造のポリカーボネート樹脂100重量部とを、テトラヒドロフラン900重量部に溶解させて電荷移動層用の塗布液を調製した。

【0014】

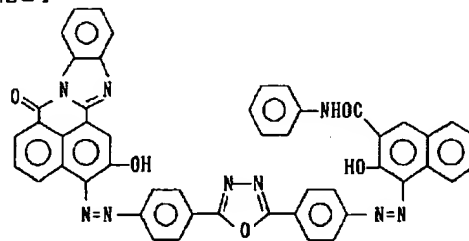
【化1】



【0015】別に下記の構造のナフタル酸系ビスアゾ顔料1.0重量部と、ポリビニルブチラール(電気化学工業社製、ポリビニルブチラール#6000)0.5重量部とを、30重量部の4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2(三菱化学社製)に加え、分散微粒化処理して電荷発生層用の顔料分散液を調製した。

【0016】

【化2】



50 【0017】厚さ100μmのポリエステルフィルムに

アルミニウムを蒸着したフィルムを基体とし、これに上記で調製した顔料分散液を乾燥後の顔料付着量が0.21g/m<sup>2</sup>となるように塗布して電荷発生層を形成した。この電荷発生層の上に上記で調製した電荷移動層用の塗布液を乾燥厚さが17μmとなるように塗布して感光層を形成した。このようにして製造した機能分離型の電子写真感光体について、その特性と濾過に用いた材料\*

表 - 1

\*との関係を検討した。結果を表-1に示す。なお、半減露光量は、感光体を暗所で-4.8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで白色光で露光し、表面電位が500Vから250Vまで減衰するのに要する露光量を測定することにより求めた。

【0018】

【表1】

	濾 過 材 料				電 子 写 真 感 光 体 の 物 性		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	コロナ放電直後の 初期電位 (V)	半減露光量 (lux・sec)	残留電位 (V)
1	A	A	A	A	820	0.62	3
2	B	B	B	B	821	0.88	32
3	B	B	B	A	809	0.79	24

【0019】A：イソプロピルアルコールにおけるバブルポイントが91KPaであるメンブランフィルター（アドバンテック社製、T020A047A）

B：JIS P3801に規定の定量用濾紙5種C

表-1から明らかなように、微細沈殿濾過用の濾紙である5種Cの濾紙で濾過するよりも、イソプロピルアルコールにおけるバブルポイントが91KPaのメンブランフィルターで濾過したものの方が、性能の良い電子写真感光体を与える。また、最後の濾過だけを91KPaのメンブランフィルターで行うよりも、毎回の濾過をこの※

※フィルターで行ったものの方が、性能の良い電子写真感光体を与える。

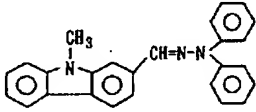
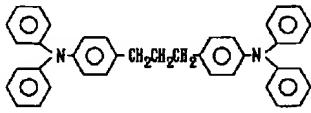
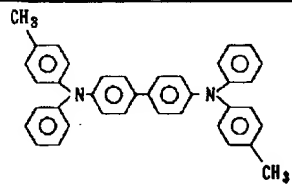
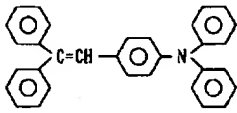
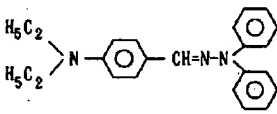
【0020】実施例2～6

20 実施例1の方法に準じて、下記の表-2のCTMの精製を行った。濾過は全てアドバンテック社製のT020A047Aを用いて行った。得られたCTMを用いて、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、その特性を評価した。結果を表-2に示す。

【0021】

【表2】

表 - 2

実施例	CTM	初期電位 (V)	半減露光量 (Lux · sec)	残留電位 (V)
2		713	1.22	63
3		709	0.91	32
4		712	0.89	28
5		718	1.11	52
6		748	1.24	66